

POWERED BY **Dialog**

Active ester polymerisable surfactant for diagnostic latex or adhesive - is prod. of alkylene acid, hydroxyphenyl dimethyl sulphonium methyl-sulphate, acetonitrile and dicyclohexyl carbodiimide
Patent Assignee: SUMITOMO NAUGATUCK KK

Patent Family

| Patent Number | Kind | Date | Application Number | Kind | Date | Week | Type |
|---------------|------|----------|--------------------|------|----------|--------|------|
| JP 4018929 | A | 19920123 | JP 90124421 | A | 19900514 | 199210 | B |
| JP 2725077 | B2 | 19980309 | JP 90124421 | A | 19900514 | 199815 | |

Priority Applications (Number Kind Date): JP 90124421 A (19900514)

Patent Details

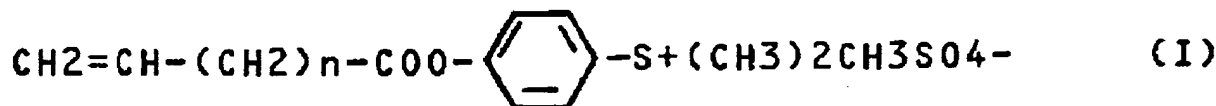
| Patent | Kind | Language | Page | Main IPC | Filing Notes |
|------------|------|----------|------|-------------|----------------------------------|
| JP 4018929 | A | | 4 | | |
| JP 2725077 | B2 | | 3 | B01F-017/20 | Previous Publ. patent JP 4018929 |

Abstract:

JP 4018929 A

The surfactant is of general formula (I) where $n = 5-14$.

USE/ADVANTAGE - A polymerisable unsatd. cpd. can be polymerised by emulsion polymerisation of high reactivity. The produced polymer latex does not require activation treatment (different from those obtd. with a conventional polymerisable surfactant), and easily reacts with amine or amino groups of enzymes and antibodies. It is not only useful for a diagnostic latex, but also useful for a new adhesive agent for paper, fibre and metal, or an antistatic agent etc. (4pp Dwg.No.0/0)



Derwent World Patents Index

© 2005 Derwent Information Ltd. All rights reserved.

Dialog® File Number 351 Accession Number 8948437

BEST AVAILABLE COPY

⑨ 日本国特許庁(JP)

⑩ 特許出願公開

⑫ 公開特許公報(A)

平4-18929

⑤ Int. Cl.⁵

識別記号

庁内整理番号

⑬ 公開 平成4年(1992)1月23日

B 01 F 17/52

C 07 C 381/12

C 08 F 20/38

MMU

6345-4G

7188-4H

7242-4J

審査請求 未請求 請求項の数 1 (全4頁)

⑭ 発明の名称 活性エステル型重合性界面活性剤

⑯ 特 願 平2-124421

⑰ 出 願 平2(1990)5月14日

⑱ 発 明 者 長 井 勝 利 山形県米沢市下花沢2丁目6番61号

⑲ 出 願 人 住友ノーガツク株式 大阪府大阪市北区中之島3丁目2番4号
会社

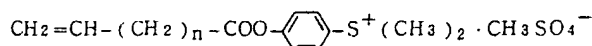
明 細 書

1. 発明の名称

活性エステル型重合性界面活性剤

2. 特許請求の範囲

1) 一般式



(式中、nは5～14の整数)で示される活性エステル型重合性界面活性剤。

3. 発明の詳細な説明

[産業上の利用分野]

本発明は、活性エステル型重合性界面活性剤に関する。

[従来の技術]

不飽和化合物からなる重合体の重合方法としては、乳化重合、懸濁重合、溶液重合、塊状重合ならびにそれらを組み合わせた重合法が知られているが、重合体の品質ならびに操業上の安定性の面より乳化重合が広く用いられている。

乳化重合により得られた重合体は、ラテックス

状態又は、電解質などの添加により回収される粉末、ビーズ又はペレット状で用いられるが、乳化重合で用いた界面活性剤がラテックスならびに重合体の品質に影響をもたらすことが知られている。又、回収時の排水中に界面活性剤が含有されるため、回収工程を含めた後処理工程に費用を要する。

このような観点から、近年重合性を有する界面活性剤が各種提案されている。(例えば特公昭49-46291、特開平1-119335など。)

[発明が解決しようとする問題点]

しかしながら、従来の重合性界面活性剤は不飽和化合物の乳化重合時に不飽和化合物と重合し、得られる重合体の性質を改善する又は、排水中の界面活性剤含有量を低減するといった利点を持たられないものの、得られた重合体は活性を有するものでないため、重合体又はラテックスの機能化を図ることは不可能である。

重合性界面活性剤を用いて得られた重合体が、なお活性を有していたならば、他の化合物等と反応させることが可能となり、生成ラテックスを反

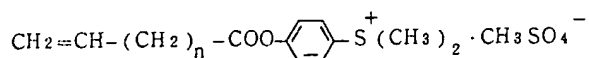
BEST AVAILABLE COPY

応性ラテックスとして、さらに新しい機能を有する物質の創造が期待されている。

(問題点を解決するための手段)

本発明者は、重合体又はラテックスの機能化を図るため、重合性界面活性剤につき鋭意検討した結果、活性エステル基を有する重合性界面活性剤を見出し本発明に到達したものである。

すなわち、本発明は、一般式



(式中、nは5～14の整数)で示される活性エステル型重合性界面活性剤を提供するものである。

本発明の界面活性剤は、不飽和化合物の乳化剤として作用すると共に末端ビニル基が不飽和化合物と重合し、重合体を構成する。さらに得られた重合体は、本発明の界面活性剤から持たされる活性エステル基を有していることから、アミン類あるいは酵素や抗体などのアミノ基と容易に反応することができ、従来のラテックスの改質だけでなくラテックスの医学、薬学、生化学への応用も

重合体ラテックスの構造等により適宜決定することができる。乳化重合用界面活性剤としては、不飽和化合物に対して一般的には0.01～2.0重量%の範囲で用いられる。又、本発明の界面活性剤を不飽和化合物100重量部当り10～500重量部用いて、活性を有する水溶性重合体を作ることができる。

本発明の活性エステル型重合性界面活性剤を用いることのできる重合可能な不飽和化合物としては種々のものが挙げられる。たとえば、スチレン、ジビニルベンゼン等の芳香族ビニル化合物、メチルアクリレート、エチルアクリレート、メチルメタクリレート、ヒドロキシエチルアクリレート、フマル酸ジエチル等の不飽和カルボン酸アルキルエステル化合物、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、イタコン酸等の不飽和カルボン酸化合物、ブタジエン、イソブレン、クロロブレン等の共役ジオレフィン化合物等々が挙げられ、それらは一種又は二種以上用いることができる。

可能となる。

以下、本発明の活性エステル型重合性界面活性剤について詳細に説明する。

本発明の界面活性剤の合成法には特に制限はないが、10-ウンデシレン酸などの不飽和高級カルボン酸又は不飽和高級脂肪酸と、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩などのオニウム塩型フェノール誘導体又はイオン性フェノール誘導体から合成することができる。

合成条件にも特に制限はなく、アセトニトリルなどの溶液で行うことができる。なお、合成に際し、ジシクロヘキシルカルボジイミド等の触媒を用いる必要がある。

なお、本発明の界面活性剤は、合成反応後、酢酸エチルを用いて分離し、使用することができるが、合成反応液の状態で使用することもできる。

本発明の界面活性剤を用いて重合可能な不飽和化合物を乳化重合することができる。

使用量には特に制限はなく、対象とする重合可能な不飽和化合物の種類、重合条件、目的とする

乳化重合を行うにあたり、公知の添加剤を用いることができる。たとえば、過硫酸カリウム、アゾビスイソブチロニトリル等の開始剤、ドデシルメルカプタン、四塩化炭素等の分子量調整剤、水酸化ナトリウム、アンモニア水等のpH調整剤等々である。

以下、実施例、比較例ならびに応用例により本発明をさらに説明する。なお、部ならびに%は、重量基準に基づく。

実施例

攪拌機付反応器に、10-ウンデシレン酸18.7部、4-ヒドロキシフェニルジメチルスルホニウムメチル硫酸塩20.0部、アセトニトリル30.0部、ジシクロヘキシルカルボジイミド20.6部を入れ、25℃で24時間反応させた。得られた反応液に大過剰の酢酸エチルを加え、結晶させ界面活性剤を得た。

得られた界面活性剤の元素分析“実測値”は以下のとおりである。なお()内に計算値(理論値)を示す。

C: 55.29 重量% (55.47)

H: 7.45 " (7.59)

S: 14.81 " (14.82)

得られた界面活性剤の赤外分析結果ならびに NMR 分析結果は以下のとおりであった。

赤外分析結果:

1761 cm^{-1} (エステル)1600 cm^{-1} (ベンゼン環)1500 cm^{-1} 760 cm^{-1} (メチル硫酸イオン)770 cm^{-1}

NMR 分析結果:

 δ 8.2 PPM (2H) (ベンゼン環) δ 7.4 PPM (2H) δ 5.7 PPM (1H) (ビニル基) δ 4.9 PPM (2H) (ビニル基) δ 3.5 PPM (6H) (ジメチルスルホニウム基) δ 3.3 PPM (3H) (メチル硫酸イオン) δ 2.6 PPM (2H) (α -メチレン基) δ 2.0 PPM (2H) (アリルメチレン基) δ 1.3 PPM (12H) (メチレン基)

また、得られた界面活性剤の臨界ミセル濃度ならびに乳化力は以下のとおりであった。

○臨界ミセル濃度

界面活性剤濃度の異なる水溶液を数種作成した後それぞれ 10 ml を 25℃ 恒温槽で 15 分間振盪させ、東亜電波製 CM-2A 型電動度計にて電導度を測定し、臨界ミセル濃度 "6.48 $\times 10^{-3}$ モル/リットル" を得た。

○乳化力

イオン交換水 7.5 g とスチレン又はメタクリル酸メチル 5 g ならびに実施例で得られた界面活性剤 (モノマーに対し、3% 及び 7.5%) を加え、1 時間攪拌させた後、10 ml メスシリンダーに 10 ml 取り、密栓して恒温槽 (19℃) に静置して乳化物の分離水量を測定した。

実施例で得られた界面活性剤を n-テトラデシルトリメチルアンモニウムブロマイド (TTAB)

に置換 (ただし、恒温槽 17℃) し、同様に分離水量を測定した。

その結果、3% 濃度では、TTAB の方が良好であったが、7.5% 濃度では本発明の界面活性剤の方が良好であった。

応用例 - 1

300 ml の四つ口セパラブルフラスコにイオン交換水 150 部、スチレン 20 部、実施例で得られた界面活性剤 0.6 部、過硫酸カリウム 0.257 部を加え、60℃ 恒温槽で 24 時間重合を行った。メタノールを加え重合体を分離、回収した。得られた重合体の元素分析 (イオウ) より、界面活性剤の含有率が 0.8 モル% であること (重量でスチレン単位に対し 0.60 部、即ち仕込みの界面活性剤が全部ラテックスに導入されている。) 及び重合体重量より反応率が 100% であることが確認された。

応用例 - 2

100 ml の三つ口フラスコにイオン交換水 50 部、実施例で得られた界面活性剤 10 部、フマル

酸ジエチル 4.3 部、~~過硫酸カリウム 0.257 部~~、~~を~~ 2,2-アゾビス (2-アミジノプロパン) ジヒドロクロライド 0.27 部を加えて重合を行った。
(60℃、24時間)

得られた共重合体における界面活性剤の含有率が 47.0%、反応率 97.2% であることが確認された。

応用例 - 3

なお、スチレン及びフマル酸ジエチルを用いずに重合を試みたが、界面活性剤単独では重合しないことが確認された。

応用例 - 2 で得られたフマル酸ジエチルと界面活性剤とからなる共重合体の反応活性を確認するため、重合体 1 部をイオン交換水 20 ml に溶かし、この水溶液に N, N-ジメチルエチレンジアミン 0.77 部を加えて 50℃、24 時間反応させた。沈澱した生成物をそのまま分別し、乾燥した。

得られた生成物の赤外分析結果より、界面活性剤に基因する活性エステルとアミンとが反応し、アミド結合していることが確認された。すなわち、応用例 - 2 で得られた共重合体に認められた 1600

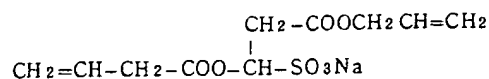
及び 1500cm^{-1} のベンゼン環の吸収が、応用例-3で得られた生成物では認められず、逆に 1650 及び 1540cm^{-1} にアミドの吸収が認められた。

応用例-4

応用例-1で得られたスチレンと界面活性剤からなるラテックス1部(固形分)を脱イオン水20部に分散させ、N,N-ジメチルエチレンジアミン1部を加えて50℃、24時間反応させた後、沈澱した生成物を濾別した。得られた生成物は応用例-3と同様に活性エステルが反応したことを赤外分析により確認した。

比較例

特公昭49-46291の実施例1に示される手法に基づき、



の構造を有する界面活性剤を得たのち、応用例-1及び2と同様にしてスチレン又はフマル酸ジエチルとの重合を行った。反応率100%(スチレ

ン)、50%(フマル酸ジエチル)であった。

得られた重合体を応用例-3及び4と同様にしてN,N-ジメチルエチレンジアミンとの反応を試みたが、反応は認められなかった。

〔発明の効果〕

本発明の活性エステル型重合性界面活性剤を用いることにより重合可能な不飽和化合物を高反応率で乳化重合を行うことができる。しかも得られた重合体ラテックスは、従来の重合性界面活性剤により得られた重合体ラテックスと異なり、活性化処理を行うことなくアミン類あるいは酵素や抗体などのアミノ基などと容易に反応することができるため、診断用ラテックスはもとより紙、繊維、金属などの接着剤、プラスチック用の^超溶化剤、帯電防止剤などの新しい用途を拓くものである。

特許出願人

住友ノーガタック株式会社

BEST AVAILABLE COPY